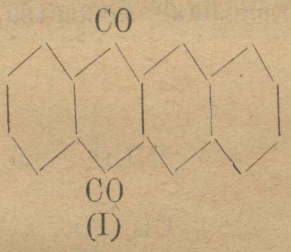
Проф. В. И. Минаев.

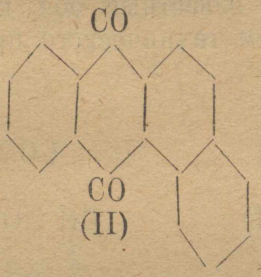
О некоторых производных антракумарина.

(Из лаборатории химической технологии красящих и волокнистых веществ Томского Технологического Института).

Введение. Еще в те времена, когда разрабатывались первые главы химии антрахинона и его замещенных типа протравных красителей, т. е. ализаринов (поли-окси-антрахинонов), уже были найдены синтезы некоторых сложных «конденсированных» ядер, представляющих собою циклические антрахиноновые комплексы с нарощенными к ним новыми кольцами. В этот период ализаринового направления в химии антрахинона, создавшегося под влиянием известного «правила Либермана и Костанецкого», предопределяющего наперед технически-ценные протравные свойства поли-окси-антрахинонов, были синтезированы: (I) — нафтаценхинон [1]) и его изомер (II) — нафтантрахинон [2]):



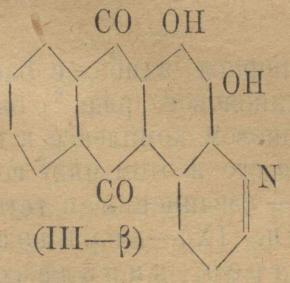
(I)



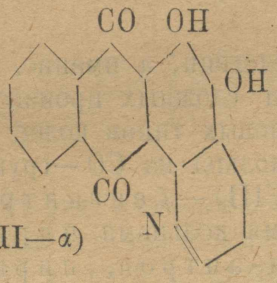
(II)

Первый изомер построен по типу линейно-внешнего, а второй по типу ангулярно-внешнего приращения бензольного кольца к антрахинону.

К этому второму типу ангулярного приращения нового кольца относятся хронологически гораздо ранее полученные ди-окси-антрахинон-хинолины (III—β и III—α) [3]), т. е. соединения с гетерогенным N — содержащим кольцом:



(III—β)



(III—α)

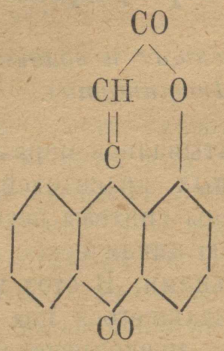
[1]) Открыт Габриелем и Лейпольдом (**B. 1898**, 1272). Технический способ получения окси-замещенных нафтаценхинона опубликован в DRP. 134.985. (См. Frdl. VI, стр. 426).

[2]) Встречается под названием *Ж. Сириус G* (B). (См. Химию красящих веществ, Георгиевич и Гранмужен, 3 изд. (1922), стр. 328.

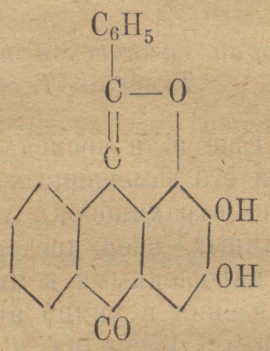
[3]) Ди-окси-замещенный β-хинолин-антрахинон впервые получен Прюдомон из β—нитроализарина при нагревании с глицерином и серной кислотой; его бисульфитное соединение известно под названием Ализарина синего S (B). α-Изомер — Ализарин зеленый S (M).

Сюда же, наконец, нужно отнести совершенно иной тип конденсированных антрахиноновых ядер, в которых (в отличие от только-что указанных типов внешнего приращения) новые кольца ароматического и гетероциклического характера наростают во внутреннем направлении, т. е. образуются с участием CO—групп антрахинона (одной или, иногда, обеих). В этом случае хронологически первыми стали известны: (IV)—антракумарин, полученный впервые Костанецким[1]) из коричной кислоты и *м*-окси-бензойной кислоты под влиянием конц. серной кислоты, одновременно действующей окисляющим и конденсирующим образом;—и (V)—желтый бензоиновый[2]):

(IV)

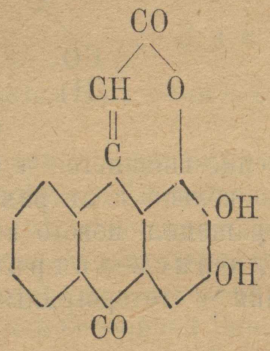


(V)

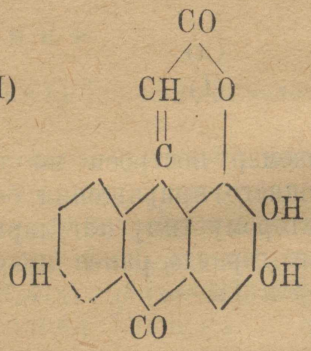


Из производных антракумарина были получены только окси-замещенные: (VI)—стирогаллол или антрадафнетин[3]) и (VII)—окси-стирогаллол[4]), известные оба, как протравные красящие вещества, не получившие впрочем технического применения:

(VI)



(VII)



Впоследствии, а именно, в последний период наиболее блестящего развития химии сложных производных антрахинонового ряда[5]) были конденсированы 10 новых типов колец на антрахиноновом комплексе в направлении замыкания кольца на CO—группу. Прежде всего в этом ряду соединений нужно назвать (VIII)—бензантрон, а затем—соединения с гетерогенными шестичленными кольцами: пиридин-антрон, (IX)—пиридон-антрон, пиримидин-антрон, пиримидон-антрон, пиридазон-антрон и

---

[1]) **B. 20**. (1887), 3143.

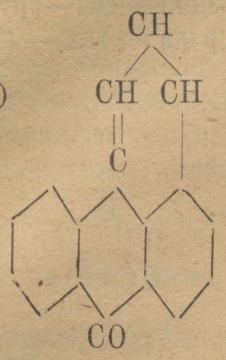
[2]) Георгиевич и Гранмужен, Химия красящих веществ, стр. 327.—Возможно, что с желтым бензоиновым будут сходны по составу антрахиноновые производные, полученные конденсацией антрола с альдегидами (Ch. Ztg. 1905, 1253).

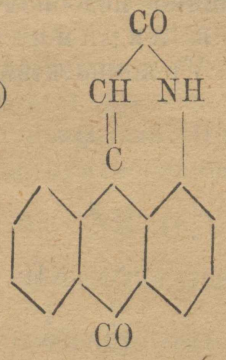
[3]) Jakobson u. Julius, **B. 20** (1887), 2580. См. также DRP. 40375 (Frdl, I, 569).

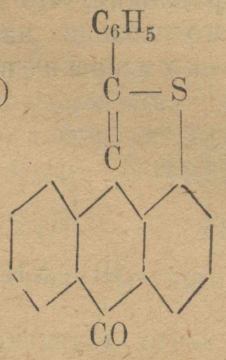
[4]) F. Slama, Inaug. Diss.; C. 1899, II, 967.

[5]) Со времени открытия в 1900 году R. Bohn'ом индантрена и флавантрена (по 1914 год).

оксазон-антрон, а также соединения с пятичленными кольцами: тиазоловым, пиразоловым и тиофеновым (X) [1]):

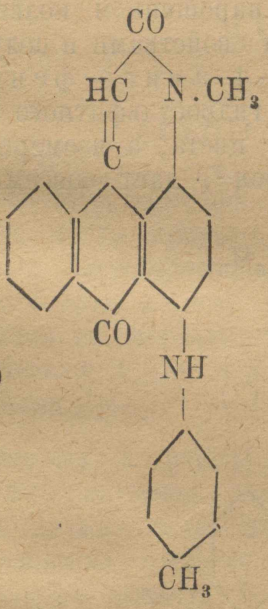
(VIII) 

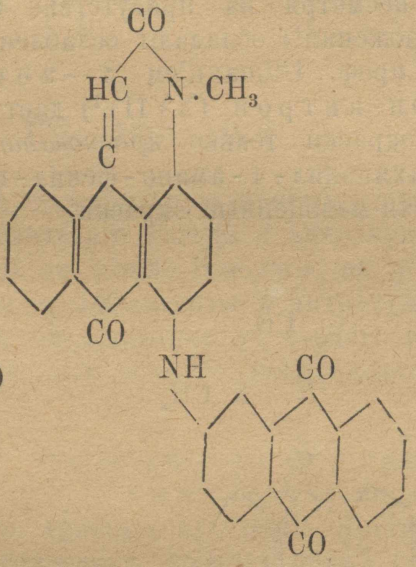
(IX) 

(X) 

Сходство структур (V) и (X) само собою бросается в глаза, т. к. в данном случае речь идет лишь о фурановом кольце в (V)—структуре и о тиофеновом кольце в (X) и т. д. [2]).

Некоторые из этих сложных конденсированных антрахиноновых ядер являются исходными веществами для получения из них кислых красителей для шерсти; в этом случае арил-амидо-замещенные производные их подвергаются сульфированию. Примером красителей такого типа может служить Ализарин-рубинол R [By], образующийся при сульфировании 4,-*n*-толуидо-1-метил-антрапиридона (XI) [3]). Равным образом они-же, или некоторые из них, при сращивании с новыми антрахиноновыми ядрами и в большинстве случаев также через посредство NH—группы дают красящие вещества *кубового* характера; сюда можно отнести прежде всего найденный Томашевским (XII)—Красный алголевый [By]:

(XI) 

(XII) 

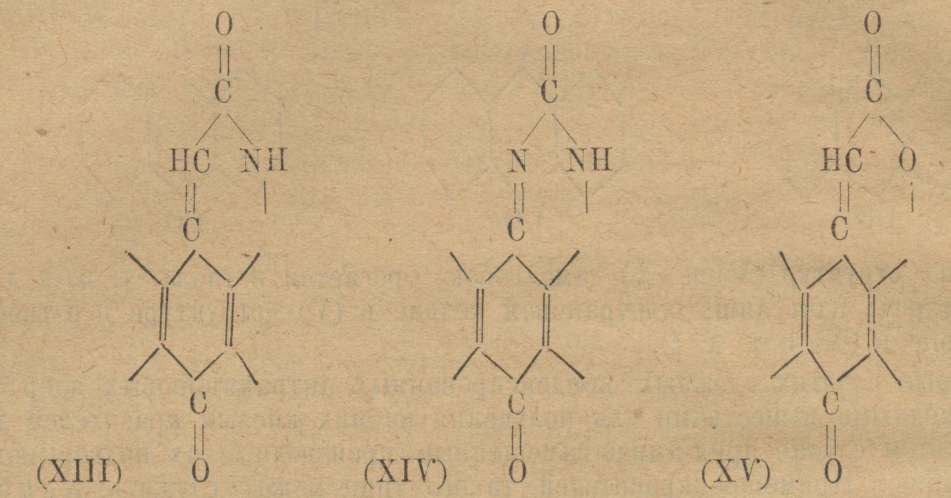
Естественно здесь-же отметить низкую цветность этих сложных соединений, что мы должны отнести, во 1-х, на счет сильных батохромных свойств *карбохиноидного хромофора,* присущего пиридон-антрону и, во 2-х, приписать эти же свойства также особо CO-группе пиридонового кольца, которая занимает в этом смысле весьма благоприятное место, находясь по отношению к антра-

[1]) См. В. И. Минаев, О некоторых производных 1,4—хлор-метил-антрахинона и 1,4—хлор-антрахинон-карбоновой кислоты, «Изв. Киев. Политехн. Инст.» 1912, II *Диссертация.*

[2]) Ср. фуран, тиофен, пиррол—Бернтсен, Кр. уч. орган. химии, 3 изд., (1903), стр. 365.

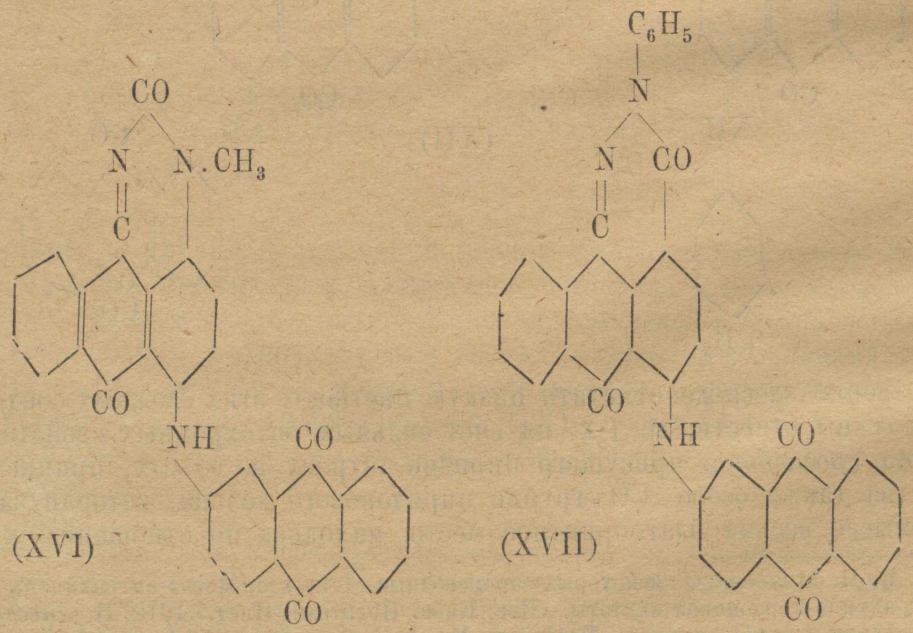
[3]) DRP. 192.201 (см. Frdl. IX, 732). Химия крас. веществ, Георгиевич и Гранмужен, стр. 324.

хиноновому ядру также как-бы в карбо-хиноидном расположении (лишь не нацело выполненном)—(XIII). Отметим здесь-же для установления аналогии и для сравнения, что в совершенно подобном-же положении CO—группа нарощенного кольца находится в пиримидон-антроновых—(XIV) и антра-кумариновых—(XV) комплексах:



(XIII) (XIV) (XV)

Что, действительно, такое положение новой CO-группы в нарощенном кольце влияет на понижение цветности в антрахиноновых конденсированных ядрах, подтверждается тем, что краситель (XVI), построенный из пиримидон-антрона совершенно аналогично выше указанному красному алголевому и найденный также Томашевским, дает по хлопку из куба окраски *фиолетово-красного цвета*, тогда как, напр., производные пиридазон-антронового комплекса, несмотря на присутствие CO-группы в нарощенном кольце (но в *ином* положении!) обладают ослабленными кубовыми свойствами и полученный мною с проф. Ullmann'ом β—антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антрон (XVII)[1]) дает из щелочного гидросульфитного куба по хлопку окраски только *красновато-коричневатого* цвета, а изомерный ему α—антрахинонил-4-амино-фенил-пиридазон-антрон[2]) дает совсем слабые технически-малоценные окраски:



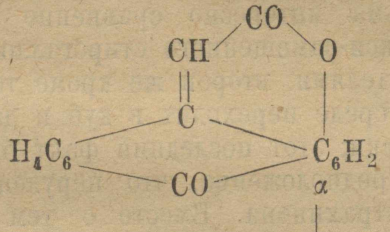
(XVI) (XVII)

[1]) F. Ullmann u. W. Minajeff, **A. 338** (1912), 217—221.
[2]) Ibid, 220.

Тема работы. Имеющийся фактический материал относительно возникновения из перечисленных выше сложных конденсированных антрахиноновых ядер новых производных с характером кислотных красителей для шерсти или кубовых, относимых к общему классу «индантроновых», позволяет усмотреть в исходном конденсированном ядре *хромоген*, в структуре которого находится, если не единственный, то *главный* хромофор, предопределяющий цветность, как хромогена, так и будущего красителя. Несомненно также, что ауксохромная NH_2-группа, свободная или арилированная — $NH.C_6H_5$, — $NH.C_6H_4.CH_3$, — $NH.C_6H_3.CH_3.SO_3H$ и т. д. до — $NH-(C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4)$...., оказывает влияние на цветность, сдвигая полосы поглощения в сторону красного и далее.

Арильная привеска, напр., особенно часто встречающаяся здесь — (NH)-$-C_6H_4-CH_3$ (*n*) служит местом для внедрения SO_3H-группы при последующем сульфировании, что превращает в конце концов синтезированный продукт в красящую сульфокислоту, цветность которой от арильной привески к NH—группе понижается по общим правилам незначительно в сторону красного, а SO_3H—группа заметного влияния на цветность тем более не оказывает.

На основании высказанных здесь (и выше) соображений можно à priori предполагать, что из *антракумарина*, поскольку он в этом отношении еще никем исследован не был, должны получиться кислотные красители конденсированного антрахинонового ряда, напр. такого общего вида:



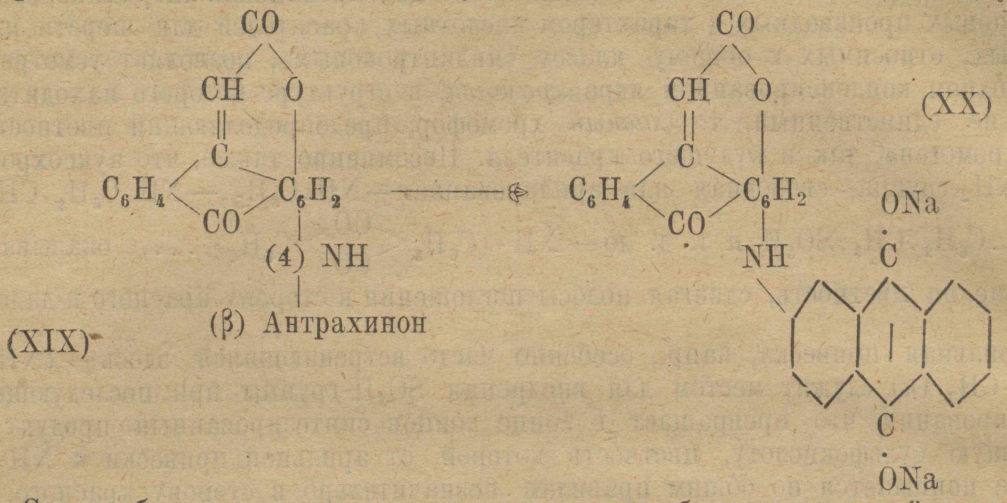
(XVIII). $HN—Aryl—SO_3H$

Кроме того, конечно, возможно всю имидо-арильную привеску представить в другом месте правого или левого бензольного кольца в антракумариновом комплексе; следовательно, здесь возможны не только гомологи, но и изомеры. Поскольку еще до сих пор такого рода сульфокислоты в антракумариновом ряду никем не описаны, конденсацию их, исследование их свойств и поверку теоретических предположений мы ставим, как *одну* из намечающихся здесь далее задач.

Во-вторых, à priori также для нас несомненно, что от антракумарина могут быть получены красящие вещества с кубовыми свойствами, цветность которых должна быть подобна цветности красных алголевых. Синтез такого рода красящих веществ и поверка теоретических предположений составляют нашу *вторую* задачу. В данном случае вместо простой NH—Aryl'-ной привески к антракумариновому хромогену нужно иметь в виду более сложную имидо-антрахинонильную привеску, которая сама несет в себе новую хиноидную хромофорную группировку, влияющую в общем на цветность, повидимому, не столь значительно [1]), но имеющую существенное назначение придавать всему комплексу свойство восстанавливаться в лейко-продукт, растворимый в водных щелочах, т. е. давать «куб». В качестве примера можно указать на

[1]) Ср. структуры XI и XII,—оба вещества красного цвета, не смотря на то, что первый не имеет повторного хиноидного хромофора.

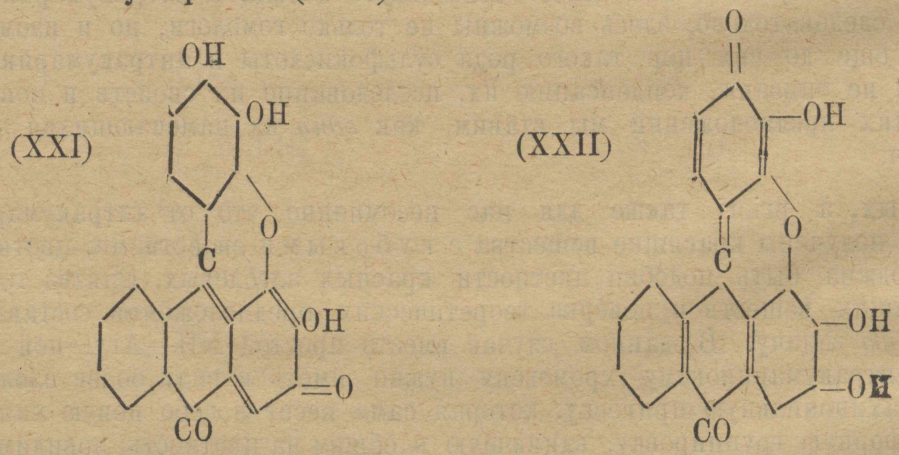
такое соединение (XIX) — β-антрахинонил-4-амино-1-антракумарин и (XX)—вероятный продукт его восстановления в щелочном кубе:



Само собою разумеется, что и в этом ряду кубовых красителей могут быть построены изомеры, когда антрахинон присоединится к 4-амино-антракумарину α—местом или когда вся имино-антрахинонильная привеска будет присоединена к антракумарину не в 4-м, а в новом месте, напр. во 2, 5 или 6 и т. д.

В намеченном систематическом исследовании представляется интересным спаять две молекулы антракумарина по месту (4) в ди-антракумаринил.[1]).

Теоретически также весьма интересно сравнение структурных формул антракумарина (или его ди-окси-замещенного стирогаллола) с цёрулеином; оба являются протравными красителями, второй же кроме того способен от гидросульфита в сильно-щелочной среде переходит в куб и давать по хлопку прекрасные зеленого цвета окраски; этот последний факт был отмечен уже давно и тогда-же высказывалось предположение, что цёрулеин должен рассматриваться, как производное антрахинона. Вместе с тем струкгурная формула цёрулеина не была точно установлена и, как наиболее вероятная, принималась формула Орндорфа и Бревера—(XXI)[2]). На основании сравнений и всех фактов, выражающих химические отношения цёрулеина, мы полагаем приписать ему строение (XXII):



[1]) Кроме того всю тему предполагается распространить на производные антра-тиокумарина, который должен конденсироваться из коричной и *м*—меркаптан-бензойной кислот при посредстве конц. H_2SO_4. Антратиокумарины должны рассматриваться, как соединения аналогичные по своей структуре антрапиридонам и антракумаринам; значение замены здесь звеньев—NH—,—O—,—S—одного другим может быть усматриваемо из аналогичной замены (—NH—) группы индиго-синего на (—S—) в тио-индиго красном и, наконец, на (—O—) в кумаран-индиго.

[2]) См. Химию крас. вещ., Георгиевич и Гранмужен, стр. 278.

Первая из этих формул наглядно отражает только происхождение цёрулеина от галлеина; вторая же кроме этого последнего обстоятельства устанавливает одновременную принадлежность цёрулеина к фталеиновым (карбо-хиноидный хромофор) и антрахиноновым красящим веществам; вместе с тем здесь происходит такого рода наложение двух карбо-хиноидных хромофорных группировок друг на друга, что от этого естественно ожидать сильного понижения полос поглощения этого соединения в сторону красного (и цёрулеин, действительно, окрашен в дополнительный *зеленый* цвет!).

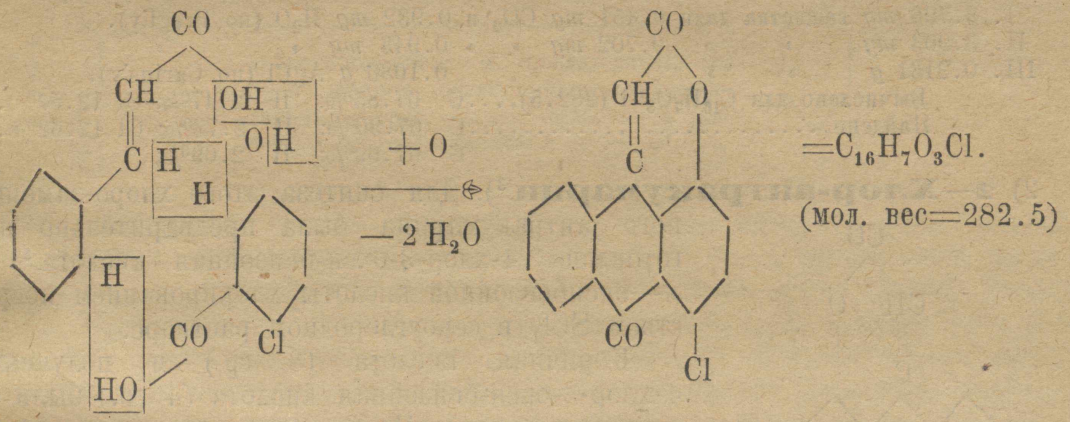
Структурная формула (XXII) представляет собою как-бы *антракумарин* (вернее—стирогаллол, т. е. ди окси-антракумарин), к которому прирощено новое хиноидное кольцо [1]).

Для осуществления вышеочерченных задач прежде всего нам было необходимо синтезировать еще до сих пор неизвестные *хлоро*-или *амидо-замещенные антракумарина*. В разработке способов получения этих последних живейшее участие принимали мои ученики: научный сотрудник К. М. Риппер [2]) и студенты С. Н. Игнатьев, А. В. Самойлов и Г. Р. Шульц, что считаю своим приятным долгом здесь отметить.

Экспериментальная часть.

Сообщение I. Хлоро-замещенные антракумарина.

1) **4—Хлор-антракумарин** [3]) получается конденсацией коричной кислоты и 6-хлор-3-окси-бензойной кислоты [4]) по Костанецкому [5]).



Коричная кислота (1.5 гр.) и 6-хлор-3-окси-бензойная кислота (1.8 гр.) были растворены в конц. серной кислоте (28 гр.), к которой прибавлено несколько капель 18%-ной дымящейся H_2SO_4; реакционная смесь медленно нагревалась, при этом происходило потемнение массы и при 45° начиналось заметное выделение SO_2-газа, каковое при 65° уже становилось очень бурным. После 8-часового нагревания при этой температуре реакционная масса выливалась в воду, отчего выпал желтый осадок. После отсасывания этот

[1]) Исследование в этом направлении с целью доказательства строения цёрулеина и синтез аналогичных соединений должны составить особую задачу.

[2]) Часть работы, выполненная совместно с К. М. Риппером опубликована в «Monatshefte f Chemie» **42** (1921) H. 3 и 4. W. I. Minajeff u. K. Ripper, «Über Anthracumarinderivate». Эта же часть работы была представлена К. М. Риппером в Венский Университет в качестве его «Inaug. Dissertation» для получения докторской степени, каковая ему и была присуждена.

[3]) Синтез 4—хлор-антракумарина выполнен совм. с К. М. Риппером (1919—20 ак. г.).

[4]) См. В. И. Минаев и К. М. Риппер, 6-хлор-3-окси-бензойная кислота, Изв. Т. Т. И. т. **45** стр. 15.

[5]) **B. 20** (1887), 3143.—Антракумарин, перекристаллизованный из бензола и уксусной кислоты, описывается как вещество в виде желтоватых игол, с т. пл. 260°, сублимирующееся в виде больших блестящих желтых игол, мало растворимое в спирте с флуоресценцией, сходной с таковой для эозиновых растворов. Антракумарин легко растворяется в бензоле и ледяной уксусной кислоте при нагревании, в щелочах и H_2SO_4—с зеленой флуоресценцией.

осадок промывался многократно горячею водою, аммиачною водою и затем снова кипящею водою. Аммиачные промывные воды флюоресцировали, как и при получении антракумарина в отраженном свете темно-зеленым цветом, а в проходящем—интенсивно-красным. После высушивания при 110° было получено 0.85 гр. желтого кристаллического вещества, что отвечало 29%-ному выходу от теории.

α-Хлор-антракумарин легко кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты и нитробензола, растворяется в конц. серной кислоте, из которой при разбавлении водою снова выпадает. α-Хлор-антракумарин окрашен в сыто-желтый цвет, гораздо более интенсивный, чем цвет α-хлор-антрахинона.

α-Хлор-антракумарин по своим химическим свойствам подобен α-хлор-антрахинону, но Cl первого гораздо подвижнее, чем Cl второго; это явление повидимому должно объясняться нахождением в пара-положении к хлору отрицательного остатка [1]). В то время, как введение хлора в антрахинон по α-месту понижает т. плавления на 111° и, соотв., по β-месту—на 69°, α-хлор-антракумарин имеет т. плавления 274° С, т. е. на 14° выше т. плавления чистого антракумарина [2]).

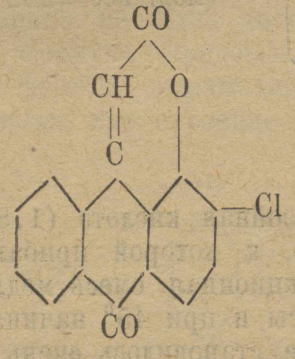
α-Хлор-антракумарин сублимируется в виде золотисто-желтых длинных иголочек. После двух-кратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты в виде золотисто-желтых свойлоченных иголочек показывает постоянную темп. плавления=274°. Таким образом очищенный, возогнанный и доведенный до постоянного веса продукт дал при анализе цифры вполне хорошо отвечающие его вышеприведенной формуле.

Анализ.

I. 3.796 *mg* вещества дали 9.451 *mg* CO_2 и 0.932 *mg* H_2O (по Pregl'y).
II. 3.903 *mg* » » 9.702 *mg* » » 0.943 *mg* » »
III. 0.2131 *g* » » 0.1086 *g* AgCl (по Carius'y).

Вычислено для $C_{16}H_7O_3Cl$ (282.5)....C 67.85%; H 2.47%; Cl 12.57%.
Найдено.....C 67.90%; H 2.73%; Cl 12.62%.
C 67.68%; H 2.69%;

2) **2—Хлор-антракумарин** [3]). Для синтеза этого хлоро-замещенного антракумарина была предварительно приготовлена 4-хлор-3-окси-бензойная кислота [4]) из *м*—оксибензойной кислоты хлорированием посредством SCl_2 в сероуглеродном растворе.



Коричная кислота (3 гр.) и полученная 4-хлор-3-окси-бензойная кислота (4 гр.) были растворены в конц. H_2SO_4 (25 гр.) в смеси с 18%-ным олеумом (15 гр.). Реакционная масса нагревалась в течение $^1/_2$-часа на водяной бане при 50—60° С. Раствор вначале оливкового цвета постепенно коричневеет, оставаясь в тонких слоях по стенкам колбы оливковым. Идет выделение SO_2 в виде пузырьков газа специфического запаха.

Разработанная аналогично предыдущему реакционная масса дала 0.4 гр. сырого продукта, растворимого в пиридине и нитробензоле. Перекристаллизацией из последнего было получено всего 0.1 гр. чистого продукта. Реакция на хлор (по Бейльштейну) обнаруживается вполне отчетливо. Выход вещества очень мал. Ближе этот 2-хлор-антракумарин пока не исследован.

---

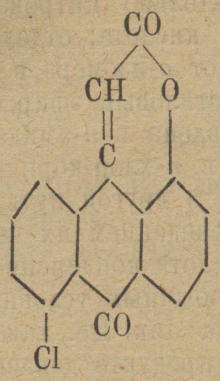
[1]) 4-Хлор-1-антракумарин был (см. ниже) переведен в 4-анилидо-антракумарин,—реакция, которая здесь гораздо легче удается, чем при 1-хлор-антрахиноне.

[2]) Т. пл. антрахинона=273° (Beilstein, III, 406); т. пл. α—Хлор-антрахинона=162° [**A. 381**, 1 (1911)]; т. пл. β—хлор-антрахинона=204° [**A. 233**, 24 (1886)]. Т. пл антракумарина=260°.

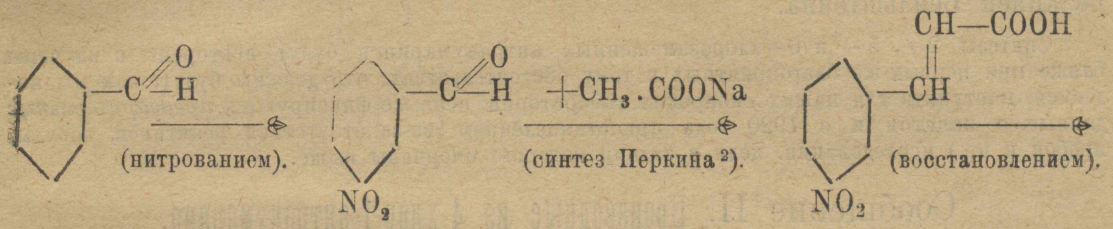
[3]) Синтез 2—хлор-антракумарина был мною выполнен совм. с А. А. Саниным впервые еще в 1913 г., но тогда не был опубликован.

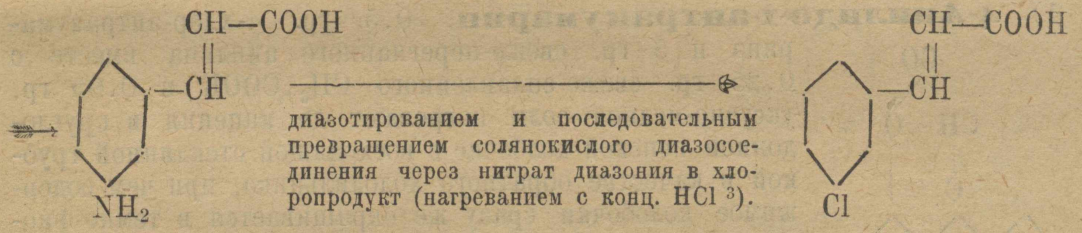
[4]) Friedländer, III, 847, DRP. 74.493.

3) **5—Хлор-антракумарин**[1]) был получен по общей реакции из *м*—хлор-коричной и *м*—окси-бензойной кислоты.



м — Хлор-коричная кислота была получена из бензальдегида в следующем ряде последовательных и описанных в научной литературе превращений:





Из нескольких опытов конденсации 5-хлор-1-антракумарина наибольшим выходом сопровождался следующий: 3.6 гр. *м*—хлор-коричной кислоты и 2.6 гр. *м*—окси-бензойной кислоты в растворе дым. серной кислоты (30 гр. H_2SO_4+12 гр. олеума 18%-ного) нагревались на водяной бане в течение $2^1/_2$ часов при температуре до 65° в течение первого часа и при 70° в продолжении последних $1^1/_2$ часов времени. Наиболее энергичное выделение SO_2 было в половине процесса конденсации и под конец заметно упало. Из реакционной массы при слитии в ледяную воду выпал осадок, нерастворимый в растворе аммиака.

Выход продукта удалось довести до 20%; было получено в предыдущем опыте 1,1 гр.

Реакция на Cl (по Бейльштейну) выражается вполне отчетливо.

5—Хлор-антракумарин растворим на холоду в нитробензоле, ледяной уксусной кислоте, метиловом спирте, эфире, при нагревании также в бензоле с желто-бурой окраской; в щелочах не растворим даже при нагревании. Перекристаллизованный дважды из горячего нитробензола или 99—100%-ной уксусной кислоты коричневый порошек имеет т. пл. 241°; перекристаллизованный четырежды из уксусной кислоты показал т. пл. 242°. Легко возгоняется в золотисто-желтых иглах[4]).

---

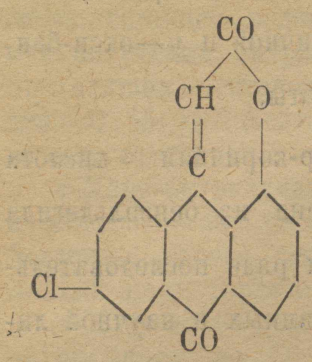
[1]) Синтез этого хлоро-замещенного выполнен при участии студента (ныне инженер—технолога) С. Н. Игнатьева.

[2]) **B**. XVI, 2036; XI, 1782; XII, 2060. Также см Гаттерман, стр. 273.

[3]) **B**. XV, 2294; XVI, 2036. Гаттерман, стр. 217.

[4]) *Примечание.* Возогнанный продукт повидимому плавится выше 280°, т. к. при этой температуре еще не плавился. Реакция на хлор очевидна и доказательна. Вследствие неудачи с опытом возгонки и потери всего продукта он ближе пока не исследован.

4) **6—Хлор-антракумарин** [1]. Для синтеза этого хлоро-замещенного продукта предварительно нитрованием была получена *n*-нитро-коричная кислота; отделенная по методу спиртового разделения от *o*-изомера и очищенная путем переведения ее через этиловый эфир *n*-нитро-коричная кислота была восстановлена в *n*-амидо-коричную, которая далее превращена в *n*-хлор-коричную кислоту.



Испытан был также и другой путь разделения двух *n*-и *o*-амидо-кислот переведением их через медные соли.

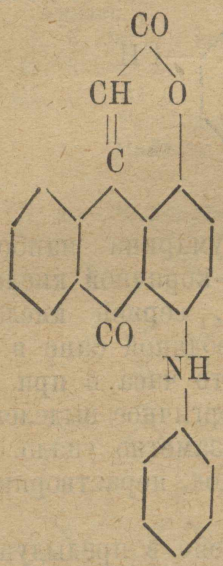
n-Хлор-коричная кислота конденсировалась с *m*-окси-бензойной кислотой в обычных условиях. Выходы конденсированного продукта так же, как и в других случаях, были не велики. Хлор в очищенном продукте доказывался отчетливо реакцией Бейльштейна.

Синтезы 2—, 5— и 6—хлорозамещенных антракумаринов будут повторены и изучены ближе при первых-же благоприятных к тому обстоятельствах, что должны будут, как мы надеемся, наступить для наших сибирских лабораторий; пока-же фиксируются *предварительные* данные о начатом и с 1920 года приостановленном (из-за отсутствия реактивов, посуды, пробок и пр.) исследовании, цели и задачи которого очерчены выше.

Сообщение II. Производные из 4-хлор-1-антракумарина.

(Совместно с К. М. Риппером) [2].

1) **4-Анилидо-1-антракумарин**. 0.5 гр. 4-хлор-антракумарина и 5 гр. свеже-перегнанного анилина вместе с 0.25 гр. свеже-сплавленного $CH_3.COOK$ и 0.05 гр. уксусно-медной соли нагревают до кипения в круглодонной иенской колбочке с восходящей стеклянной трубкой в качестве обратного холодильника, при чем содержимое колобочки сразу же окрашивается в темно-фиолетовый цвет. После $1^1/_2$-часового нагревания для удаления избыточно-взятого анилина реакционную массу кипятят с разбавленной соляной кислотой; остаток отсасывают и многократно вываривают с водою и получают кристаллический порошек глубокого фиолетового цвета, который высушивают в сушильном шкафчике при 110°.



4-Анилидо-антракумарин хорошо кристаллизуется из спирта и ледяной уксусной кислоты, а также сублимируется в виде фиолетово-красных кристаллов. Растворяется в конц. серной кислоте с черно-коричневым цветом; из сернокислого раствора при разбавлении водой снова выпадает в виде хлопьев фиолетового цвета. При кипячении 4-анилидо-антракумарина с калиевой едкой щелочью происходит растворение с глубоким темно-красным цветом и отщепление анилина, что легко обнаруживается по характерному запаху последнего.

После перекристаллизации полученного сырого кристаллического продукта из 96%-ного спирта было получено 0.38 гр. вещества, что соответствует выходу в 67% от теории. Продукт, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты и получающийся в форме красно-фиолетовых пластинчатых кристаллов обнаружил не особенно резкую температуру плавления между 184—186° С.

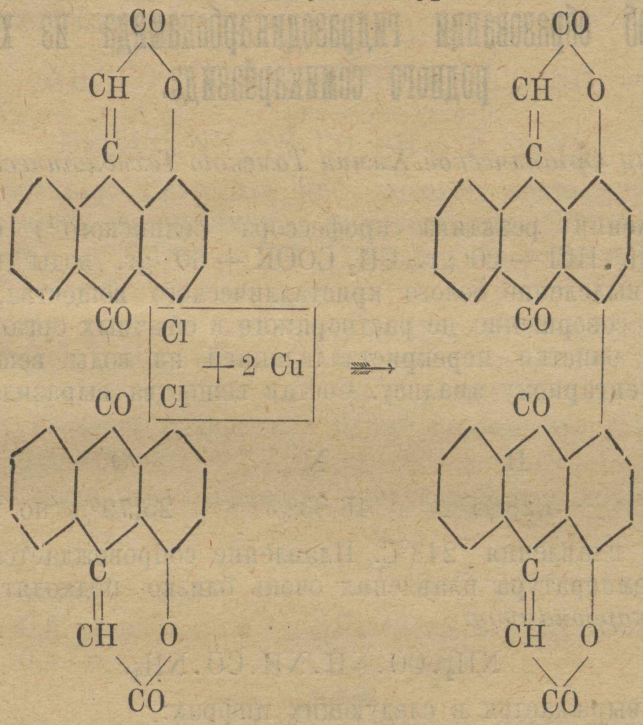
[1]) Синтез выполнен при участии студ. А. В. Самойлова в зиму 1918—19 года и по обстоятельствам времени все записи утеряны.

[2]) W. I. Minaeff u. K. Ripper, Über Anthracumarin-Derivate,—Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissenschaften in Wien, **130** Band (1921) и Monatshefte f. Chemie, **42** Band (1921), S. 83—84.—Сообщение послано было также на III Менделеевский съезд (май 1922 г.).

Данные анализа хорошо согласуются с формулой $C_{22}H_{13}O_3N$ (мол. вес=323), а именно:

I. 2.486 *mg* дали (по Pregle'y) 0.106 cm^3 N_2 (27°, 756 *mm*).
II. 2.279 *mg* » » 0.097 cm^3 N_2 (27°, 758 *mm*).
Вычислено для $C_{22}H_{13}O_3N$ (323)...N 4.33%.
Найдено.....N 4.48%; 4.52%.

2) Предварительный опыт получения **4,4'-ди-антракумаринила** был поставлен с помощью молекулярной меди по F. Ullmann'y[1]). Схема реакции может быть изображена следующим уравнением:



4—Хлор-антракумарин (0.4 гр.) растворяется в свеже-перегнанном нитробензоле (2.5 гр.); к раствору прибавляется молекулярная медь (Naturkupfer C)—(0.12 гр.) и смесь нагревается в течение 2 часов, затем разбавляется нитробензолом. По охлаждении из темно-красного раствора выпадают коричневого цвета кристаллики, которые и отсасывают, промывают для удаления нитробензола спиртом и повторно вываривают с разбавленной азотной кислотой для растворения и удаления избыточной меди. Так получили мы 0.13 гр. продукта, который сублимируется в виде коричневых кристалликов, еще не плавящихся при 290° и не содержащих в себе более хлора. Хлор мог быть легко доказан в азотнокислой промывной жидкости, так что полученный продукт вне всякого сомнения представляет собою ди-антракумарил.

Легкое, вполне четкое с хорошим выходом образование 4-анилидо-1--антракумарина за счет замены Cl—атома в 4—положении арилированной NH_2—группой, а равно несомненная реакция сдваивания молекул антракумарина—говорят за вполне легкую возможность новых конденсаций в смысле построения спроектированных выше кислотных и кубовых красителей в антракумариновом ряду. К сожалнию, из-за недостатка реактивов и исходных материалов и т. под. обстоятельств это исследование было в 1920 году прервано, но, мы надеемся, будет продолжено при первой возможности.

Январь, 1924.

---

[1]) Ср. получение 4,4'-ди-CH_3-ди-антрахинонила и др. F. Ullmann u. W. Minajeff, **B. 45** (1912), 687.